



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

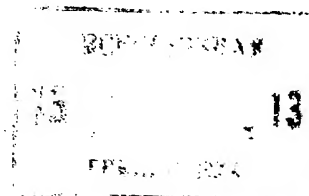
(19) **SU** (11) **1255200** **A1**

(SD) 4 B 01 J 23/96, C 07 D 301/10

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

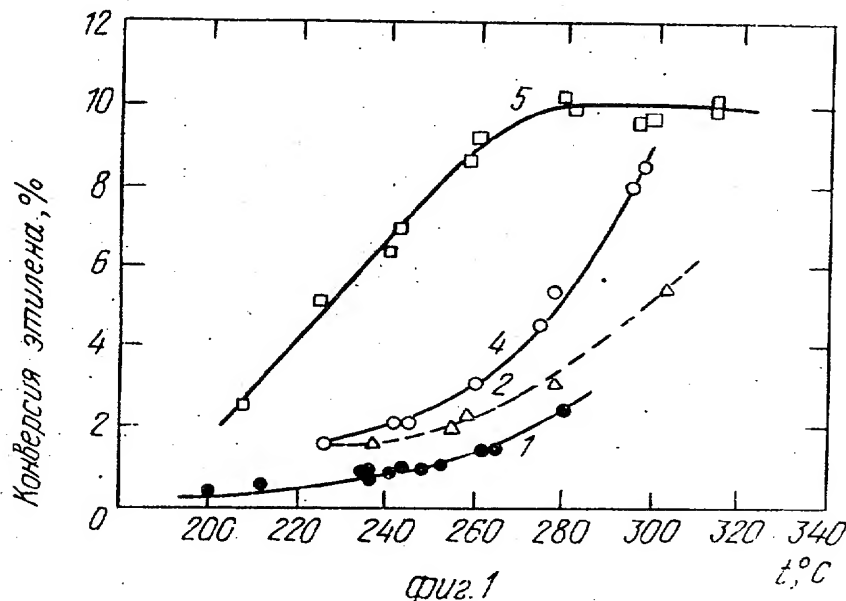
ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(89) 222335 CS
(21) 7772350/23-04
(22) 25.03.82
(31) PV 2851-81
(32) 15.04.81
(33) CS
(46) 07.09.86. Бюл. № 33
(71) Вызкумны устав пре петрохемие,
Новаки (CS)
(72) Заячик Антон, Бучко Милош,
Махо Венделин, Губа Франтишек, Копер-
ницки Иван, Дерер Тибор, Гарах Милан,
Глинштяк Карел, Шнайдр Вацлав, Ондиш
Йозеф, Ванко Антон и Кисс Габриэл (CS)
(53) 66.097.38(088.8)

(54) (57) СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ СЕРЕБРЯ-
НОГО КАТАЛИЗАТОРА для окисления эти-
лена в окись этилена путем его термо-
обработки при 200-315°C и повышенном
давлении в газовой среде, о т л и ч а
ю щ и й с я тем, что, с целью повы-
шения эффективности способа, термооб-
работку осуществляют при давлении
от 0,1 кПа до 1,5 МПа в атмосфере
синтез-газа или в атмосфере синтез-
газа с добавлением корродирующего ве-
щества - молекулярного хлора или оки-
си и двуокиси азота в количестве $1 \cdot 10^{-5}$ -
 $2 \cdot 10^{-3}$ % от массы катализатора.



(19) **SU** (11) **1255200** **A1**

Изобретение относится к способам регенерации серебряного катализатора для окисления этилена в окись этилена.

Известен способ регенерации катализатора для окисления этилена путем обработки отработанного серебряного катализатора водно-спиртовыми растворами солей цезия и рубидия. После удаления растворителя регенерированный катализатор содержит 0,02 мас.% цезия (патент ФРГ № 2611856, кл. В 01 J 23/96, опублик. 1977).

Известен способ регенерации серебряного катализатора для окисления этилена путем его промывки водой с последующей обработкой солями щелочных металлов - цезия, калия и натрия - в органическом растворителе таким образом, чтобы количество щелочных металлических ионов достигало величины $4 \cdot 10^{-5}$ - $8 \cdot 10^{-3}$ г-экв/кг катализатора (заявка ФРГ № 2746976, кл. В 01 J 23/50, опублик. 1978).

Известен способ регенерации катализатора для окисления этилена путем увлажнения катализатора водой и высушиванием его при 100-300°C (заявка ФРГ № 2709306, кл. В 01 J 23/96, опублик. 1977).

Известен способ регенерации катализатора для окисления этилена путем обработки его кислородом при 200-400°C и давлении 0,1-100 бар в присутствии инертного газа (патент Англии № 1544081, кл. В 01 J 23/96, опублик. 1979).

Эти способы являются эффективными для некоторых типов пассивации катализатора, главным образом для осуществления регенерации в лабораторном масштабе.

Однако присутствие в промышленных реакторах большого количества кислорода, главным образом при высоких неадсорбированных количествах органических веществ, не только не повышает активность и селективность катализатора, но даже может вести к необратимой дезактивации или изменить обратимую пассивацию катализатора на необратимую. Увлажнение катализатора является практически неэффективным и может способствовать его более быстрому механическому износу.

Целью изобретения является повышение эффективности способа.

Указанная цель достигается способом регенерации серебряного катализатора для окисления этилена в окись этилена, заключающимся в термообработке катализатора при 200-315°C и давлении от 0,1 кПа до 1,5 МПа в атмосфере синтез-газа или атмосфере синтез-газа с добавлением коррозирующего вещества - молекулярного хлора или окиси и двуокиси азота в количестве $1 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-3}$ % от массы катализатора.

Преимуществом способа регенерации серебряного катализатора для окисления этилена в окись этилена является высокая эффективность, главным образом устранение отравления катализатора углеводородами C_3 и высшими соединениями серы, причем в значительной степени предотвращаются необратимые изменения катализатора. Кроме того, существует возможность осуществления регенерации катализатора непосредственно в каталитических ложах промышленных реакторов, причем речь идет о коротком времени регенерации и безопасности такой регенерации. Причем способ позволяет снизить необратимое отравление катализатора, а также после осуществления регенерации произвести с более высоким эффектом активацию катализатора обработкой солями щелочных металлов и другими соединениями, которые в других случаях могли быть практически неэффективными.

Регенерацию катализатора осуществляют в сравнительно широком диапазоне давлений, причем в большинстве случаев удобнее работать при давлениях ниже, чем те, которые используют при синтезе окиси этилена. Таким образом, необходимо сначала работать при низком общем давлении, а потом постепенно его повышать. Следовательно, общее давление может быть от 0,1 кПа до 1,5 МПа.

Температура катализатора при регенерации должна быть в пределах 200-315°C.

Регенерацию можно осуществлять даже при высоком вакууме, но самым подходящим с технико-экономической точки зрения является диапазон легкодостижимых давлений. Атмосферу может создавать синтез-газ, не содержащий кислорода, но в этом случае необходимо как

можно более низкое давление для того, чтобы не произошло окисление, кроме окисления этилена в окись этилена, также адсорбированных на катализаторе органических компонентов, а тем самым перегрев катализатора и агломерация частиц серебра. Поэтому необходимо работать с синтез-газом, практически освобожденным от кислорода, содержащим этилен, азот, аргон, углекислый газ, метан, этан и контролируемые количества паров хлорорганических соединений или же других ингибиторов. Такими хлорорганическими соединениями могут быть тетрахлоэтан, дихлорэтан, винилхлорид, трихлорэтилен. Под инертным газом из наиболее известных инертных газов подразумеваются также газы, которые в указанных условиях реакции ведут себя как инертные, следовательно, к ним относят также метан и этан. Корродирующим веществом является отдельный газ или смесь газов, возможно смесь газов и паров, которые при температуре регенерации или реактивации могут атаковать не только катализатор или его серебро и другие активные компоненты, но помогают удалению других металлов, которые являются нежелательным компонентом отравленного катализатора и которые попали на него уже с сырьем или в результате коррозии оборудования. Таким образом, корродирующее вещество позволяет избавить катализатор от каталитических ядов или как можно больше повысить поверхность частичек серебра.

Такими корродирующими веществами являются окислы азота - окись или двуокись.

Количество корродирующего вещества необходимо контролировать, так как избыточное количество может временно снизить активность катализатора. Кроме того, корродирующее вещество можно в контролируемых количествах применять не только при реактивации или регенерации катализатора, но в значительно меньших количествах в качестве примеси в исходное сырье или другим способом непосредственно в реактор с катализатором при изготовлении окиси этилена.

Пример 1: В реактор лабораторной тест-аппаратуры вводят 0,5 г (0,4 см³) серебряного катализатора с содержанием 9,2 мас.% серебра на аль-

фа-алюминии в качестве носителя. Зернистость катализатора 0,5-0,63 мм, причем речь идет о катализаторе, приготовленном раздроблением отравленного катализатора, активность которого в течение двух лет использования понизилась приблизительно на одну пятую часть. На этот катализатор, нагретый на необходимую реакционную температуру, сначала на 200°C, подводят реакционный газ, содержащий, об.%: кислород 7, этилен 39, двуокись углерода 4, азот с аргоном 50, при объемной скорости 900 ч⁻¹. Потом при давлении, практически близком к атмосферному (100 кПа), температуру постепенно повышают, причем одновременно определяют конверсию и селективность этилена в окись этилена при одном проходе катализатором.

Результаты влияния нагревания на конверсию этилена и селективность в окись этилена в зависимости от температуры изображены на фиг.1 и 2 (кривая 1).

После окончания этих измерений на катализатор подводят реакционный газ, освобожденный от кислорода (ниже 1 об.%), при 220°C в течение 20 ч при объемной скорости 900 ч⁻¹. Потом, после прополаскивания азотом, начинают добавлять реакционный газ указанного состава (7 об.% O₂, 39 об.% C₂H₄, 4 об.% CO₂, остаток составляет азот), при этом в два раза увеличивается конверсия этилена и селективность в окись этилена, как это видно из результатов влияния температуры на фиг.1 и 2 (кривая 4).

Пример 2. Регенерацию катализатора, специфицированного в примере 1, производят в токе азота, содержащего 0,1 об.% двуокиси углерода и 0,15 об.% кислорода при 220°C и давлении 100 кПа в течение 20 ч при объемной скорости 1000 ч⁻¹. По истечении этого времени приводят температурный тест активности. Полученные результаты (при использовании реакционного газа, специфицированного в примере 1) конверсии этилена при одном проходе через катализатор и селективность в окись этилена графически изображены на фиг.1 и 2 (кривая 2).

Пример 3. Регенерацию серебряного катализатора на альфа-алюминии в качестве носителя, специфицированного в примере 1, производят в токе

реакционного газа, также специфицированного в примере 1, при 315°C и давлении 100 кПа в течение 2 ч и объемной скорости 900 ч⁻¹. Поток реактор с катализатором охлаждают до 220°C и при использовании реакционного газа, состоящего, об. %: кислород 7, этилен 39, двуокись углерода 4, азот с примесью аргона 50, проводят температурный тест его активности.

Полученные результаты в зависимости от температуры графически изображены на фиг. 1 и 2 (кривая 5). Очевидно существенно возрастание активности катализатора, о чем свидетельствует значительное возрастание конверсии этилена и селективности перехода этилена в окись этилена.

Пример 4. Катализатор, специфицированный в примере 1, сначала нагревают до 220°C в токе реакционного газа, специфицированного в примере 1. При этой температуре и объемной скорости 900 ч⁻¹ достигается конверсия этилена и селективность в окись этилена, изображенные на фиг. 1 и 2 (кривая 1). Затем в ток реакционного газа непосредственно перед реактором добавляют газообразный молекулярный хлор одноразовым введением в количестве 0,0020 мас. % (рассчитано на массу серебряного катализатора). После этого катализатор еще остается в токе реакционного газа, освобожденного от кислорода, при объемной скорости 900 ч⁻¹ в течение 20 ч. По истечении этого времени осуществляют измерение активности катализатора.

Полученные результаты графически изображены на фиг. 3 и 4 (кривые 3, 1 представляют референционные результаты на катализаторе без регенерации).

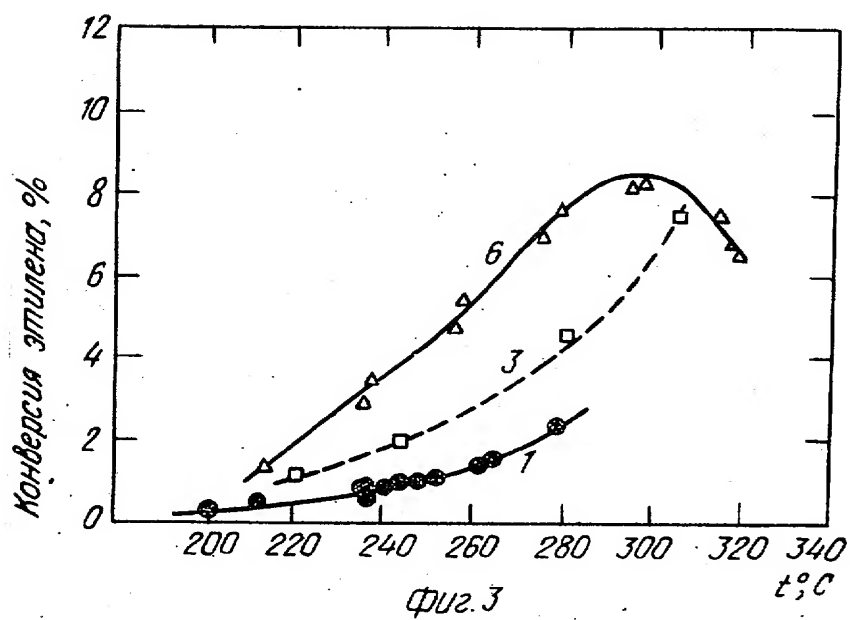
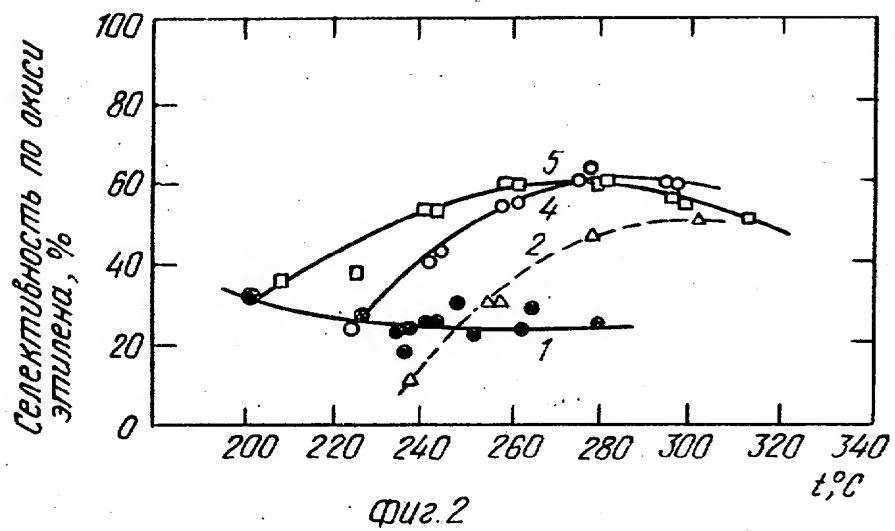
Пример 5. Регенерацию отравленного серебряного катализатора, специфицированного в примере 1, производят так же, как в примере 4, но вместо хлора используют смесь окиси и двуокиси азота в количестве 0,002 мас. % на массу катализатора. Активность катализатора значительно повышается, как видно из графического

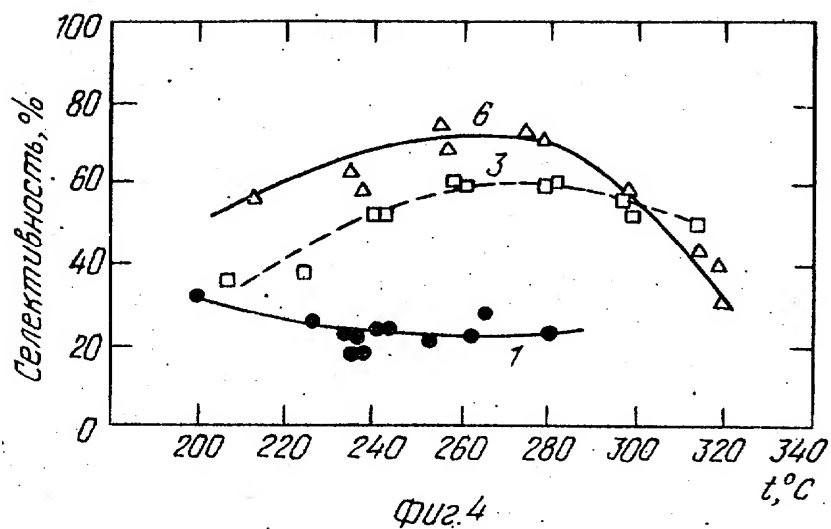
изображения результатов на фиг. 3 и 4 (кривая 6).

Пример 6. В полупроизводственном реакторе производства окиси этилена непосредственным окислением этилена и на катализаторе, специфицированном в примере 1, катализатор регенерируют таким образом, что давление в трубковом реакторе с катализатором поддерживают на значении 0,7-1,5 МПа синтез-газом, кислород которого прореагировал. Состав газа, мол. %: этилен 30, углекислый газ 5, метан с этаном 44, аргон 4, азот остаток, причем этот газ содержит следы хлорорганических соединений в количестве общего содержания хлора 5·10⁻⁴ мас. %. Температуру реакции в течение 4 ч поддерживают на значении 240-260°C. Затем температуру постепенно понижают до температуры производства окиси этилена 215°C, причем во время понижения температуры давление в циркуляционном контуре доводят до 1,7 МПа и концентрацию этилена регулируют на 30 мол. %. После достижения температуры 215°C и постепенном добавлении кислорода начинают синтез окиси этилена в зависимости от концентрации кислорода на выходе из реактора на 4,5 мол. %.

На регенерированном таким способом катализаторе достигают 97%-ного выхода окиси этилена, достигаемого на новом катализаторе, селективность по отношению к окиси этилена 75,6%.

Пример 7. Катализатор, специфицированный в примере 1, сначала нагревают до 200°C в токе реакционного газа, специфицированного в примере 1 при давлении 0,1 кПа. Затем в ток реакционного газа непосредственно перед реактором добавляют газообразный молекулярный хлор полунепрерывно 1·10⁻⁵ мас. % (рассчитано на массу серебряного катализатора) в течение 16 ч. По истечении этого времени осуществляют измерение активности катализатора. При 280°C и объемной скорости 900 ч⁻¹ достигается конверсия этилена при одном проходе через катализатор 5,5%, а селективность по отношению к окиси этилена 60%.





Редактор Г.Волкова

Составитель Н.Путова

Техред А.Кравчук

Корректор С.Черни

Заказ 4743/7

Тираж 527

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4